

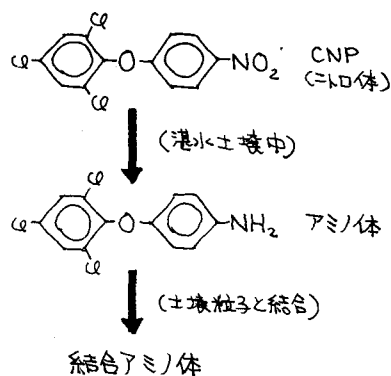
東京大学 正 中西 淳子
荏原インスルコ 浅井 健二

【緒言】

MCの商品名で知られるCNP (chloronitrofen, 2,4,6-trichlorophenyl-4-nitrophenyl ether) は、わが国でも、とも広く使用されている水田除草剤であり、年間の生産量は原体にして約3,000t、製剤にして約33,000tにのぼっている。(1981年) 水田農業の性格上、この散布されたCNPの一部は河川等の水系に流出していると考えられる。CNPは湛水土壌のような還元的条件下では容易に還元されてアミノ体になり、土壌粒子(主に有機物)と強固に結合し、長期にわたって安定な形で残留することが知られており(結合アミノ体とよばれる)、CNPの流入した河川等の底質もこのような結合アミノ体で汚染されていることが予想される。

今回、このような観点から、茨城県霞ヶ浦(西浦)およびその周辺の水系についてCNPの残留状況を調査したので報告する。

図1. 土壌中におけるCNPの挙動



【試料及び方法】

試料は水田、河川、湖沼等の底質及び表層水とし、ガラスビンに採取したものを冷蔵保存し、分析に供した。分析項目はCNPニトロ体、アミノ体(遊離)、及び総CNP(ニトロ体+アミノ体+結合アミノ体;底質の場合のみ分析)である。以下に分析法を示す。なお、微量分析のため、分析はn-ヘキサンで洗浄したガラス器具及び残留農業試験用試薬を用いて行ない、妨害を防いだ。

●ニトロ体、アミノ体(遊離)の分析法

底質は40~50gをとり、アセトン50ml+30mlで振とう抽出後、アセトン層にヘキサン100ml、2%Na₂SO₄+0.1N KOH 250mlを加え振とう、ヘキサン層に転移した。水の場合は1000mlをとり、Na₂SO₄ 20gを加え、KOHでアルカリ性(pH>10)にしてヘキサン100mlで振とう抽出した。これらのヘキサン層に0.5NHClを加え(50ml+30ml+30ml)振とうし、アミノ体を水層に転移させた。水層(アミノ体を含む)はKOHでpH=10に調整し、ヘキサン80mlを加えて振とう抽出し、脱水、濃縮してGC(ガスクロマトグラフ)で定量した。ヘキサン層(ニトロ体及びその他の有機塩素化合物を含む)は、脱水、濃縮後、フロリジルクロマトグラフィーにより精製した。すなわちフロリジル20gをクロマト管につめ、試料を入れ、ヘキサン100mlでPCB、DDE等を、10%ジクロロメタン・ヘキサン溶液200mlでBHC等を溶出させた後、20%ジエチルエーテル・ヘキサン溶液200mlでCNPニトロ体を溶出し、濃縮してGCで定量した。

●総CNP(ニトロ体+アミノ体+結合アミノ体)の分析法

底質40~50gをとり、10N KOH 30ml、Na₂S 5gを加え、沸とう水浴上で12時間加熱し、結合アミノ体及びニトロ体を遊離アミノ体に変換した後、上記の遊離アミノ体分析法により分析した。

GC操作条件は、検出器ECD(Ni⁶³ 10mCi) 230°C、カラム 2%OV-17 on Gaschrom Q 6% mesh, 3mmφx2m 200°C、キャリアガスN₂ 50ml/min である。

【結果及び考察】

●水田土壌中のCNP

CNPの土壌中における変化を見るために、1983年5月にCNPを散布(7%粒剤、41g/10a)した水田の土壌を83年7月と84年1月に採取し分析した。(表1) ニトロ体、遊離アミノ体についてはバラツキが大きく、はっきりしたことは言えないが、総CNPについては時間の経過とともに減少する傾向が認められる。この減少が一次反応であると仮定すると、総CNPの半減期は約0.8年となる。これは高い残留性で問題となったDDT(1.2年)、BHC(0.8年)に匹敵する長さといえる。

●霞ヶ浦(西浦)の底質、表層水中のCNP

霞ヶ浦は流域面積の約4分の1が水田であり、約30t(1981年:推定値)のCNPが散布されている。これらの水田の農業排水が流れて霞ヶ浦(西浦)から底質と表層水を1983年8月に採取し分析した。(図2、表2)底質は全地点からCNPを検出され、残留値は流入河川の河口部で高く、湖心で低かった。残留形態はほとんどすべて結合アミノ体であった。また、1地点でコアサンプリングとり、深さ方向の残留量の変化を調べた。(図3)残留値は表面から1~3cmの深さで最大となり、8cmの深さまで検出された。底質の堆積速度は約5mm/年とされており、底質中の移動が早いと仮定すると、この残留量の変化は約16年間のCNP汚染量の推移を示していると考えられる。

なお、表層水については、ニトロ体、アミノ体とも、どの地点でも検出されなかった。これは散布時期をはずれていたためと思われる。

●桜川の底質中のCNP

西浦に流入する河川のうちで最も大きい桜川(全長54km、流域面積350km²)の底質を1984年2月に採取し分析した。(表3)CNPは河川のほぼ全長にわたって検出された。砂・シルト質の底質では残留量が小さいが、有機物当りの残留量と比較するとあまりかわらなくなる。これはCNPの残留が有機物に吸着した形である。こゝろこゝろ示している。なお、一ヶ所とび飛びて残留量の多い地点があるが、これは、この地点が流いがよんで底質の堆積量が多い場所であったことと関係があるものと思われる。

表1. 水田土壌中のCNP

	総CNP	ニトロ体	アミノ体
1983年7月	2700~4100	23~40	37~390
1984年1月	1600~2800	4~79	33~80

注) 単位: ppb-dry = $\mu\text{g/kg}$ 乾重
含水率 = 45~54%

表2. 西浦底質中のCNP

地点	総CNP	ニトロ体	アミノ体
A	140		
B	53	○	○
C	27		
D	34	○	○
E	210	○	4

注) 単位: ppb-Dry 含水率 = 75~86%

図2. 西浦試料採取地点。

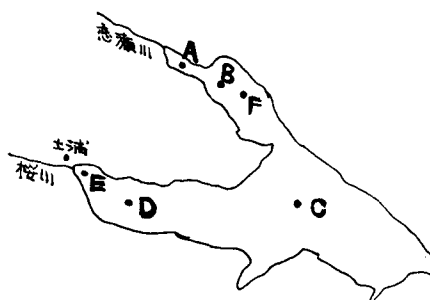


図3. F地点(コアサンプリング)のCNP

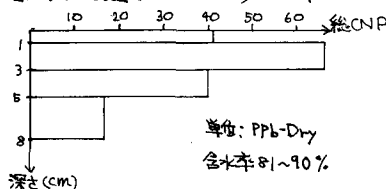


表3. 桜川底質中のCNP

河口からの距離	底質の形状	総CNP ()は有機物当り
43.8km	砂質	8.8 (670)
40.6km	砂・シルト	11 (1200)
33.8km	泥・砂	30 (1300)
23.5km	泥	260 (2800)
8.6km	泥	19 (320)
4.7km	砂・シルト	7 (890)
2.5km	泥	41 (870)

注) 単位: ppb-Dry または
ppb-Org = $\mu\text{g/kg}$ 有機物
含水率 20~66%